

Полученные данные согласуются с предложенной ранее схемой радикальных реакций, приводящей к распаду полимера под действием высоких температур. Образование циклогексадиенильных радикалов наблюдали также в работе [9] при изучении радиационного распада полисульфонов. Результаты настоящего исследования, а также данные по фотолизу поликарбоната в присутствии ПБ и по радиолизу полисульфонов [9] позволяют считать предложенный механизм общим для фотолитического, термического и радиационного распада циклоцепных полимеров.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Карпова

Поступила в редакцию
7 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

- Л. И. Данилина, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, 207, 1121, 1972.
- Л. И. Данилина, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A16, 581, 1974.
- H. C. Box, E. E. Budzinski, H. G. Freud, J. Amer. Chem. Soc., 92, 5305, 1970.
- J. E. Bennet, B. Mil, A. Thomas, Proc. Roy. Soc., 293, 246, 1966.
- Г. Б. Парийский, Д. Я. Топтыгин, Е. Я. Давыдов, О. А. Леднева, Ю. А. Михеев, В. М. Карапес, Высокомолек. соед., B14, 511, 1972.
- R. W. Fessenden, R. H. Schuler, J. Chem. Phys., 38, 773, 1963.
- R. B. Ingalls, Z. A. Wall, VI Internationale Symposium on Free Radicals, University of Cambridge, July, 1963.
- D. Campbell, M. C. R. Symons, G. S. P. Verma, J. Chem. Soc., A16, 2480, 1969.
- A. R. Lyons, M. C. R. Symons, J. K. Yandell, Makromolek. Chem., 157, 103, 1972.

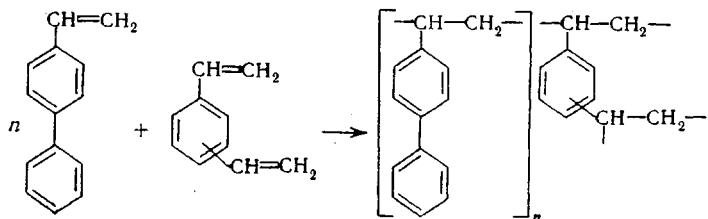
УДК 541.64 : 547.538

ПОЛУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРА *n*-ВИНИЛБИФЕНИЛА С ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ И ЕГО СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ

Б. Д. Зайцев, А. В. Кожевников

Имеется ряд публикаций [1, 2], в которых описано применение отдельных производных бифенила в качестве исходных мономеров при синтезе полимерных материалов. Полимеризация и сополимеризация производных винилбифенила представляет определенный интерес, так как позволяет надеяться на получение высокомолекулярных соединений, обладающих повышенной термостойкостью. Так, в работе [1] отмечено наличие у линейного сополимера стирола с винилбифенилом более высоких механических и диэлектрических показателей по сравнению с полистиролом.

Цель настоящей работы — исследование возможности получения трехмерного, спирального сополимера по схеме



Применяя в качестве инициатора полимеризации перекись бензоила, получили жесткие полупрозрачные гранулы. Ниже приведены данные, показывающие влияние содержания дивинилбензола (ДВБ) в исходной

смеси мономеров на коэффициент набухания получающегося сополимера в 1,2-дихлорэтане.

Содержание ДВБ, %	10	5,0	2,5
Коэффициент набухания	1,40	1,75	1,90

При сравнении кривых ТГА, полученных для сополимера стирола с 10% ДВБ и сополимера *n*-винилбифенила с тем же количеством ДВБ (рисунок), отмечается заметное увеличение термостойкости последнего. Потеря в массе при нагревании на воздухе в течение 30 мин. при температуре 300° у сополимера *n*-винилбифенила в 2 раза меньше, чем у сополимера стирола с ДВБ в аналогичных условиях (16 и 35% соответственно). В полученный сополимер можно вводить различные функциональные группы в зависимости от поставленной конечной задачи. Наличие сопряжения между ароматическими ядрами бифенильного фрагмента [3] должно способствовать, в частности, введению сульфогрупп в эти ядра. Сульфирование проводили концентрированной серной и хлорсульфоновой кислотами с последующим омылением сульфохлоридных групп [4]. Следует отдать предпочтение сульфированию по второму способу, так как при обработке H₂SO₄ наблюдается значительное разрушение гранул, тогда как сульфохлорирование ведется в более мягких условиях, без разрушения макроструктуры сополимера.

СОЕ полученного катионита с 2,5% ДВБ, определенная 0,1 н. NaOH, достигает 4,8 мг-экв/г, т. е. практически такая же, как у лучших отечественных катионитов. Число сульфогрупп, приходящихся в среднем на одно звено *n*-винилбифенила, рассчитанное по СОЕ, составляет 1,6.

n-Винилбифенил получали дегидратацией соответствующего вторичного спирта в присутствии каталитических количеств ортоfosфорной кислоты. Раствор 22 г метил-*n*-бифенилкарбина в 220 мл *n*-ксилола кипятили с 20 каплями фосфорной кислоты в колбе, снабженной ловушкой Дина-Старка, до полного выделения воды. После отгона в вакууме *n*-ксилол из реакционной смеси и перекристаллизации остатка из этилового спирта получили 18,8 г (94%) слегка желтоватого кристаллического порошка с т. пл. 109–111° (115–116° [5]).

Найдено, %: C 93,30, H 6,81; M* = 179. C₁₄H₁₂. Вычислено, %: C 93,33, H 6,66; M = 180. Степень ненасыщенности полученного *n*-винилбифенила, определенная ацетатным методом [6], равна 92,3%.

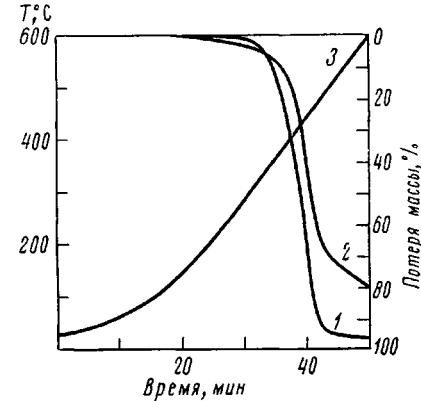
Сополимеризация *n*-винилбифенила с дивинилбензолом проводили следующим образом. К 0,4 г поливинилового спирта, растворенного в 70 мл дистиллированной воды, при энергичном перемешивании добавляли раствор 9 г *n*-винилбифенила, 1,8 г предварительно отмытого от ингибитора технического дивинилбензола и 0,3 г перекиси бензоила в 10 мл бензола. Перемешивали смесь в течение 1,5 часа при 75–80°, а затем еще в течение такого же времени при 90°, отгоняли бензол и отделяли твердые частицы сополимера. Промыв их горячей дистиллированной водой, получили после просушивания на воздухе сферические гранулы янтарного цвета, нерастворимые в кипящих органических растворителях.

Сульфирование сополимера проводили при 30° в течение 2 час.; соотношение сополимер/хлорсульфоновая кислота = 1 : 3. После проведения реакции содержимое колбы по частям перенесли в стакан с большим количеством насыщенного раствора NaCl. Отделяли гранулы полученного катионита, восстанавливали до Н-формы и отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Северо-Западный заочный
политехнический институт

Поступила в редакцию
7 VII 1975

* Молекулярную массу определяли по методу Раста в расплаве бифенила.



Кривая ДТГА сополимера стирола с ДВБ (1) и *n*-винилбифенила с ДВБ (2), изменение температуры в ходе анализа (3)

ЛИТЕРАТУРА

1. R. B. Seymour, J. M. Butter, Пат. США 2471785, 1949.
2. C. E. Schildknecht, Vinyl and related polymers, N. J., 1952.
3. А. А. Берлин, М. А. Гейбрис, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Г. П. Карпачева. Б. А. Кренцель, Г. В. Хутарева, Химия полисопряженных систем, «Химия», 1972.
4. К. М. Салдадзе, А. Б. Пащков, В. С. Титов. Ионообменные высокомолекулярные соединения, ГОНТИ, 1960.
5. W. Kern, W. Heitz, M. Jager, K. Pfitzer, H. Wirtt, Makromolek. Chem., 126, 1965, 1969.
6. А. П. Кречков, Л. Н. Балтынская, С. М. Чеснокова, Т. В. Курченко, Пласт. мас-сы, 1970, № 2, 64.

УДК 541.(64 + 24) : 547(584 + 553)

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИАМИДА ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛСУЛЬФОНА

А. В. Данилова, В. М. Голубев, О. А. Ольховиков,
Н. П. Самойлова, В. М. Савинов¹

Молекулярные характеристики ароматических полисульфонамидов—полиамидов из дихлорангидридов дикарбоновых кислот и диаминодифенилсульфонов — практически не изучены. Нами ранее были выполнены сравнительные измерения молекулярной массы нефракционированных образцов некоторых полисульфонамидов [1]. Однако представляет большой интерес получение более подробной информации о структуре макромолекул таких полиамидов в разбавленных растворах и их полидисперсности. С этой целью мы провели фракционирование полиамида терефталевой кислоты и 4,4'-диаминодифенилсульфона и исследовали свойства растворов полученных фракций методами светорассеяния и вязкости в ДМАА и серной кислоте.

Исходный образец синтезировали низкотемпературной поликонденсацией 4,4'-диаминодифенилсульфона с дихлорангидридом терефталевой кислоты в ДМАА [2]. Фракционирование его проводили методом дробного осаждения диоксаном из 1%-ного раствора в ДМАА. Осажденный полимер отделяли на центрифуге с последующей отмыvkой ДМАА и диоксана водой в аппарате Сокслета. Фракции сушили до постоянного веса в вакууме при 100—110°. Первую фракцию, содержащую менее 1% полимера от веса исходного образца, в исследовании не учитывали.

Характеристическую вязкость измеряли при 25° с помощью вискозиметров типа Уббелоде с диаметрами капилляров 0,44 и 0,65 мм для ДМАА и H₂SO₄ соответственно.

Средневесовой молекулярный вес M_w определяли в ДМАА методом светорассеяния на визуальном круговом нефелометре, как описано в работе [1]. Его значение рассчитывали по общепринятой схеме: из уравнения Дебая экстраполяцией на бесконечное разбавление; инкремент показателя преломления $\Delta n/c$ растворов в ДМАА был равен 0,255 мл/г .

ДМАА как для фракционирования, так и для измерений $[\eta]$ и светорассеяния перегоняли в вакууме. Диоксан (ч.д.а.), H₂SO₄ (х.ч.) и олеум (ч.), который добавляли в кислоту для повышения ее концентрации, дополнительной очистке не подвергали. Концентрацию H₂SO₄ определяли титрованием водным раствором щелочи. Результаты фракционирования и анализа фракций приведены в таблице.